

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

1c864 U.S. PTO
09/645599
08/25/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 1 9 9 9 年 8 月 2 5 日

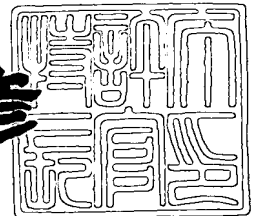
出 願 番 号
Application Number: 平成 1 1 年 特 許 願 第 2 3 8 1 2 8 号

出 願 人
Applicant (s): 日本特殊陶業株式会社

2 0 0 0 年 6 月 2 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特 2 0 0 0 - 3 0 5 4 1 6 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 AX9911417N

【提出日】 平成11年 8月25日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 H01T 13/14

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

 【氏名】 松谷 渉

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

 【氏名】 那須 弘哲

【特許出願人】

 【識別番号】 000004547

 【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095751

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 菅原 正倫

 【電話番号】 052-212-1301

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003388

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9714967

特平 11-238128

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スパークプラグ及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、前記絶縁体の外側に設けられた主体金具と、前記中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極とを備え、

前記主体金具の表面が、カチオン成分としてクロム成分と燐成分とを含有し、かつクロム成分の 9 0 重量%以上が三価クロムであり、燐成分が PO_4 換算にて 1 ~ 1 5 重量%含有される複合クロメート被膜によって被覆されたことを特徴とするスパークプラグ。

【請求項 2】 前記複合クロメート被膜は、三価クロム系化合物中に燐成分が分散した構造を有するとともに、その燐成分の含有量が PO_4 換算にて 2 ~ 1 5 重量%である燐成分分散クロメート層を含む請求項 1 に記載のスパークプラグ。

【請求項 3】 中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、前記絶縁体の外側に設けられた主体金具と、前記中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極とを備え、

前記主体金具の表面が、カチオン成分としてクロム成分と珪素成分とを含有し、含有されるクロム成分の 9 0 重量%以上が三価クロムであり、かつ珪素成分が SiO_2 換算にて 5 ~ 7 5 重量%含有される複合クロメート被膜によって被覆されたことを特徴とするスパークプラグ。

【請求項 4】 前記複合クロメート被膜は、三価クロム系化合物中に珪素成分が分散するとともに、その珪素成分の含有量が SiO_2 換算にて 1 0 ~ 4 0 重量%である珪素成分分散クロメート層を含む請求項 3 に記載のスパークプラグ。

【請求項 5】 前記珪素成分分散クロメート層は、燐成分を PO_4 換算にて 1 ~ 1 5 重量%の範囲にて含有する請求項 4 に記載のスパークプラグ。

【請求項 6】 前記主体金具の外周面に形成される取付ねじ部の基端部にはめ込まれるべきリング状のガスケットを備え、そのガスケットの表面の少なくとも一部が、前記複合クロメート被膜によって被覆されている請求項 1 ないし 5 の

いずれかに記載のスパークプラグ。

【請求項 7】 J I S H 8 5 0 2 に規定されたメッキの耐食性試験方法における「5. 中性塩水噴霧試験方法」を行ったときに、亜鉛メッキ被膜の腐食に由来する白錆が全表面のおよそ 2 0 % 以上現われるまでの耐久時間が、4 0 時間以上である請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のスパークプラグ。

【請求項 8】 大気中にて 2 0 0 ℃ で 3 0 分加熱した後、J I S H 8 5 0 2 に規定されたメッキの耐食性試験方法における「5. 中性塩水噴霧試験方法」を行ったときに、亜鉛メッキ被膜の腐食に由来する白錆が全表面のおよそ 2 0 % 以上現われるまでの耐久時間が、4 0 時間以上である請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のスパークプラグ。

【請求項 9】 中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、前記絶縁体の外側に設けられた主体金具と、前記中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極とを備えたスパークプラグの製造方法であって、

前記主体金具を、リン酸又はリン酸塩を含有するクロメート処理浴中に浸漬することにより、該主体金具の表面に、含有されるクロム成分の 9 0 重量%以上が三価クロムであり、かつ前記リン酸又はリン酸塩に由来する磷成分が PO_4 換算にて 2 ~ 1 5 重量%含有される磷成分分散クロメート被膜を形成するクロメート処理工程を含むことを特徴とするスパークプラグの製造方法。

【請求項 1 0】 中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、前記絶縁体の外側に設けられた主体金具と、前記中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極とを備えたスパークプラグの製造方法であって、

前記主体金具を、アルカリケイ酸塩を含有するクロメート処理浴中に浸漬することにより、該主体金具の表面に、含有されるクロム成分の 9 0 重量%以上が三価クロムであり、かつ前記アルカリケイ酸塩に由来する珪素成分が SiO_2 換算にて 1 0 ~ 4 0 重量%含有される珪素成分分散クロメート被膜を形成するクロメート処理工程を含むことを特徴とするスパークプラグの製造方法。

【請求項 1 1】 前記クロメート処理浴はリン酸又はリン酸塩を含有するも

のであり、前記珪素成分分散クロメート被膜は、前記リン酸又はリン酸塩に由来する磷成分が PO_4 換算にて 1 ~ 1 5 重量%含有されるものである請求項 1 0 記載のスパークプラグの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は内燃機関用のスパークプラグとその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

内燃機関、例えば自動車用等のガソリンエンジンの点火に使用されるスパークプラグは、中心電極の外側に絶縁体が、さらにその外側に主体金具が設けられ、中心電極との間に火花放電ギャップを形成する接地電極がその主体金具に取り付けられた構造を有する。そして、主体金具の外周面に形成された取付ねじ部により、エンジンのシリンダヘッドに取り付けて使用される。

【0 0 0 3】

主体金具は一般に炭素鋼等の鉄系材料で構成され、その表面には防食のための亜鉛メッキが施されることが多い。亜鉛メッキ層は鉄に対しては優れた防食効果を有するが、よく知られている通り、鉄上の亜鉛メッキ層は犠牲腐食により消耗しやすく、また、生じた酸化亜鉛により白く変色して外観も損なわれ易い欠点がある。そこで多くのスパークプラグでは、亜鉛メッキ層の表面をさらにクロメート被膜で覆い、メッキ層の腐食を防止することが行われている。

【0 0 0 4】

ところで、スパークプラグの主体金具に施されるクロメート被膜としては、いわゆる黄色クロメート被膜が用いられてきた。この黄色クロメート被膜は、防食性能が良好であるため、例えば缶詰内面被覆等をはじめ、スパークプラグ以外の分野においても広く使用されてきたものである。しかしながら、クロム成分の一部が六価クロムの形で含有されていることが災いして、環境保護に対する関心が地球規模で高まりつつある近年では次第に敬遠されるようになってきている。例えばスパークプラグが多量に使用される自動車業界においては、廃棄スパークプ

ラグによる環境への影響を考慮して、六価クロムを含有するクロメート被膜の使用は将来全廃しようとの検討も進められている。また、黄色クロメート被膜処理の処理浴は、比較的高濃度の六価クロムを含有するものが使用されるから、廃液処理に多大なコストがかかる難点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

こうした流れを受けて、六価クロムを含有しないクロメート被膜、すなわちクロム成分の実質的に全てが三価クロムの形で含有されている被膜の開発は、比較的早くから進められてきた。その処理浴は概して六価クロム濃度が低く、中には六価クロムを全く含有しない浴も開発されていて、廃液処理の問題も軽減されている。しかしながら、三価クロム系のクロメート被膜は、黄色クロメート被膜に比べて防食性能が劣るという大きな欠点があり、スパークプラグの主体金具の被覆用被膜としては、広く用いられるに至っていない。

【0006】

また、黄色クロメート被膜を含め、クロメート被膜は耐熱性に劣るという共通の欠点がある。自動車用エンジン等においては、スパークプラグが取り付けられるシリンダヘッドは水冷されているので、スパークプラグが極端に高温になることは少ない。しかしながら、熱負荷が大きくかかる条件下でエンジンの運転を継続したり、あるいはスパークプラグがエキゾーストマニホールドに比較的近くなる位置に取り付けられたりしていると、ときには主体金具の温度が200～300℃程度まで上昇する場合がある。このような状況下では、クロメート被膜の劣化が進みやすく、防食性能が急激に低下してしまう問題がある。

【0007】

本発明の課題は、主体金具表面を覆うクロメート被膜の六価クロム含有量が少なく、かつ従来のクロメート被膜と比較して防食性能及び耐熱性に優れたスパークプラグと、その製造方法とを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】

上記課題を解決するために、本発明のスパークプラグの第一の構成は、中心電

極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、絶縁体の外側に設けられた主体金具と、中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極とを備え、

主体金具の表面が、カチオン成分としてクロム成分と磷成分とを含有し、かつクロム成分の 9 0 重量%以上が三価クロムであり、磷成分が PO_4 換算にて 1 ~ 1 5 重量%含有される複合クロメート被膜によって被覆されたことを特徴とする。

【0 0 0 9】

なお、「カチオン成分」とは、被膜を X 線光電子分光法 (X P S あるいは E S C A) により分析したときに得られる光電子スペクトルにおいて、着目している成分 (元素あるいは原子) の結合エネルギーピークに、イオン価数が正となる向きの化学シフトが生じている成分のことをいう。

【0 0 1 0】

上記構成においては、主体金具の表面に形成されるのが、カチオン成分としてクロム成分と磷成分とを含有し、かつクロム成分の 9 0 重量%以上が三価クロムであり、磷成分が PO_4 換算にて 1 ~ 1 5 重量%含有される複合クロメート被膜となっている。すなわち、通常の黄色クロメート被膜では、クロム成分の 2 5 ~ 3 5 重量%程度が六価クロムであるのに対し、本発明の被膜では、クロム成分に対する六価クロムの含有率が 1 0 重量%以下と少ないので、六価クロムを削減しようとする環境対策上の効果を高めることができる。また、使用されるクロメート処理液は、六価クロム成分を全く含有しないか、含有していても黄色クロメート被膜等の処理液と比較すればその量を大幅に削減できるので、排液処理の問題も生じにくい。

【0 0 1 1】

そして、上記本発明のスパークプラグの第一の構成にて使用される複合クロメート被膜は、カチオン成分として磷成分を含んでいる点に特徴がある。複合クロメート被膜に磷成分が含有されることで、通常の三価クロム系クロメート被膜と比較して防食性能が大幅に向上し、主体金具に腐食に対する耐久性を十分に付与することができるようになる。

【0 0 1 2】

複合クロメート被膜中の磷成分の含有量が1重量%未満では防食性能が不十分となる。また、15重量%を超える磷成分含有量は、使用する処理液中の磷成分濃度に限界があるため、形成が非常に困難である。なお、複合クロメート被膜中の磷成分の含有量は、より望ましくは5～10重量%とするのがよい。また、磷成分は主に磷酸イオン (PO_4^{3-}) の形で含有されていることが、複合クロメート被膜の防食性能を高める上で望ましい。

【0 0 1 3】

上記複合クロメート被膜は、三価クロム系化合物中に磷成分が分散するとともに、その磷成分の含有量が PO_4 換算にて2～15重量%である磷成分分散クロメート層を含むものとすることができる。このような磷成分分散クロメート層は、リン酸又はリン酸塩を含有するクロメート処理浴中に主体金具を浸漬することにより容易に形成することができ、かつ三価クロム系化合物と磷成分とが分散状態を形成することで、複合クロメート被膜の防食性能を一層向上させることができる。この場合、磷成分は、クロメート処理浴中に含有されるリン酸又はリン酸塩に由来するものとなる。

【0 0 1 4】

上記のような磷成分分散クロメート層は、単独にて複合クロメート被膜の全体を構成するものとしてもよい。この場合、磷成分分散クロメート層中（すなわち、複合クロメート層中）の磷成分濃度は、防食性能確保の観点から PO_4 換算にて2重量%以上とすることが望ましい。他方、防食性能や耐熱性能を向上させるために、磷成分分散クロメート層の上をさらに別な層、例えば後述するシリカ系層で覆うことも可能である。この場合は、複合クロメート被膜全体の磷成分濃度は1重量%程度まで小さくなくてもよい。他方、使用するクロメート処理液中の磷成分濃度に限界があるため、磷成分濃度が PO_4 換算にて15重量%を超える磷成分分散クロメート層を形成することは非常に困難である。

【0 0 1 5】

次に、本発明のスパークプラグの第二の構成は、中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、絶縁体の外側に設けられた主体金具と、中心電極と

の間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極とを備え、

主体金具の表面が、カチオン成分としてクロム成分と珪素成分とを含有し、含有されるクロム成分の90重量%以上が三価クロムであり、かつ珪素成分が SiO_2 換算にて5~75重量%含有される複合クロメート被膜によって被覆されたことを特徴とする。

【0016】

上記構成においても使用される複合クロメート被膜は、クロム成分に対する六価クロムの含有率が10重量%以下と少ないので、六価クロムを削減しようとする環境対策上の効果を高めることができ、また、排液処理の問題も生じにくい。また、カチオン成分として珪素成分を含んでいることにより、通常の三価クロム系クロメート被膜と比較して防食性能及び耐熱性が大幅に向上し、主体金具の腐食に対する耐久性を大幅に向上できるようになる。

【0017】

複合クロメート被膜中の珪素成分の含有量が5重量%未満では、防食性能及び耐熱性の確保が困難となる。また、75重量%を超えると、クロメート化合物の含有比率が相対的に低下し、防食性能が却って損なわれることにつながる。なお、複合クロメート被膜中の珪素成分の含有量は、より望ましくは15~40重量%とするのがよい。

【0018】

上記複合クロメート被膜は、三価クロム系化合物中に珪素成分が分散するとともに、その珪素成分の含有量が SiO_2 換算にて10~40重量%である珪素成分分散クロメート層を含むものとしてすることができる。このような珪素成分分散クロメート層は、アルカリケイ酸塩を含有するクロメート処理浴中に主体金具を浸漬することにより容易に形成することができ、かつ三価クロム系化合物と珪素成分とが分散状態を形成することで、複合クロメート被膜の防食性能及び耐熱性を一層向上させることができる。この場合、珪素成分は、クロメート処理浴中に含有されるアルカリケイ酸塩に由来するものとなる。

【0019】

上記のような珪素成分分散クロメート層は、単独にて複合クロメート被膜の全体を構成するものとしてもよい。この場合、珪素成分分散クロメート層中（すなわち、複合クロメート層中）の珪素成分濃度は、防食性能及び耐熱性確保の観点から SiO_2 換算にて 10 重量%以上とすることが望ましい。他方、防食性能や耐熱性能をさらに向上させるために、珪素成分分散クロメート層の上をさらに別な層（例えば、樹脂層や後述するシリカ系層）で覆うことも可能である。この場合、珪素成分分散クロメート層を珪素を含有しない別な層で覆う場合は、複合クロメート被膜全体の珪素成分濃度は 5 重量%程度まで小さくなくてもよく、逆に珪素を含有する層（例えばシリカ層）にて覆う場合は、複合クロメート被膜全体の珪素成分濃度を 75 重量%程度まで大きくすることもできる。なお、使用するクロメート処理液中の、アルカリケイ酸塩濃度に限界があるため、珪素成分濃度が SiO_2 換算にて 40 重量%を超える珪素成分分散クロメート層を形成することは非常に困難である。

【0020】

なお、磷成分分散クロメート層の構造と珪素成分分散クロメート層との構成を、互いに複合させること（例えば、磷成分分散クロメート層の観点から見た場合、珪素成分が 10～40 重量%の範囲にて含有されていること）も可能である。これにより、磷成分分散による防食性能の向上効果と、珪素成分分散による防食性能及び耐熱性の向上効果が複合して、一層性能に優れた複合クロメート被膜が実現される。

【0021】

なお、磷成分分散クロメート層の中の磷成分は、主に磷酸イオン (PO_4^{3-}) の形で含有されていることが、複合クロメート被膜の防食性能を高める上で望ましい。また、珪素成分は主に珪素酸化物（例えば二酸化珪素 (SiO_2)）の形で含有されていることが、複合クロメート被膜の防食性能及び耐熱性能を高める上で望ましい。本明細書では、前述の XPS の光電子スペクトルにおいて、+5 又はこれに近い価数の磷のピークと、-2 又はこれに近い価数の酸素のピークとが同時に検出されれば、磷成分は酸素と結合した形で含有されているものと考ええる。また、+4 又はこれに近い価数の珪素のピークと、-2 又はこれに近い価

数の酸素のピークとが同時に検出されれば、珪素成分は酸素と結合した形で含有されているものとする。

【0022】

クロメート被膜は、下地金属と、クロメートイオンを含有する溶液との反応により形成されるものであるが、この被膜形成反応は、三価クロムが水酸基及び酸素のブリッジによってポリマー状の錯体を形成することにより、下地金属表面上にゲル状に沈殿・堆積する機構が主体になっているといわれている。三価クロムに水酸基が結合すると、水酸基に含まれるプロトンの影響で、クロムの価数は見掛け上+4にシフトする。本明細書では、前述のXPSの光電子スペクトルにおいて、三価クロムのピーク位置から概ね+4の価数に対応する位置へ化学シフトしたピーク成分が観察されれば、クロム成分はクロメート被膜の構成成分となっているものとする。

【0023】

クロメート処理は、下地金属を酸化溶出させながら、クロム成分をいわば置換堆積させる一種の化成処理である。従って、外部から電力を供給しない無電解型のクロメート処理においては、下地金属はクロメート処理浴中に溶出可能な金属である必要がある。スパークプラグにおいて主体金具あるいはガスケットは、炭素鋼等の鉄系材料で構成されるのが一般的であり、その表面には防食のために、金属成分の主体が亜鉛からなる亜鉛系メッキ層を形成することができる。この亜鉛系メッキ層は、上記の意味において、クロメート被膜を形成するための下地金属として好都合である。この場合、溶出した亜鉛成分は、クロメート被膜中に取り込まれることが多い。なお、亜鉛系メッキ層は公知の電解亜鉛メッキあるいは溶融亜鉛メッキにより形成することができる。

【0024】

他方、電解クロメート処理法を採用すれば、金属成分の主体がニッケルからなるニッケル系メッキ層等であっても、クロメート被膜を形成することができる。

【0025】

なお、燐成分分散クロメート層あるいは珪素成分分散クロメート層は、カチオン成分の総重量から燐成分もしくは珪素成分の重量を除いた残余の部分において

、クロム成分の総重量が50重量%以上となっていることが、防食性能を確保する上で望ましい。この場合、そのクロム成分以外の他のカチオン成分が、例えば亜鉛、ニッケル等の成分となってもよい。

【0026】

なお、複合クロメート被膜の表層部には、珪素酸化物を主体とするシリカ系層を形成することができる。これにより、複合クロメート被膜の防食性能及び耐熱性をさらに高めることができる。この場合、このシリカ系層も同様に、カチオン成分の総重量に対し、珪素成分の総重量が50重量%以上となっていればよく、残部が他のカチオン成分、例えばクロムあるいは亜鉛、ニッケル等の成分となってもよい。

【0027】

なお、シリカ系層の形成は、下地三価クロム系クロメート層（例えば、磷成分分散クロメート層あるいは珪素成分分散クロメート層：なお、磷成分あるいは珪素成分を、磷成分分散クロメート層あるいは珪素成分分散クロメート層における下限を超える含有量で含有しないクロメート層であってもよい。この場合、シリカ系層も含めた複合クロメート層全体の珪素成分の含有量は5～75重量%となっていればよい）が形成された主体金具に対し、アルカリケイ酸塩を所定の溶媒中に溶解させたケイ酸塩溶液を塗布した後、その溶媒を蒸発させることにより、形成することができる。この場合、シリカ系層は、カチオン成分の主体がアルカリ金属元素と珪素とからなる酸化物により主に構成されるものとなる。

【0028】

また、シリカ系層の形成には、高周波スパッタリング、反応性スパッタリング、イオンプレーティングあるいは化学蒸着法（CVD）など、気相成膜法を使用してもよい。しかしながら、ケイ酸塩溶液の塗布による上記方法によれば、クロメート処理後の主体金具（あるいはガスケット）をケイ酸塩溶液中に浸漬したり、あるいはケイ酸塩溶液をスプレー噴霧等により塗布した後、塗膜を乾燥させるのみで簡単にシリカ系層を形成できる。

【0029】

なお、下地三価クロム系クロメート層とシリカ系層との間には、それら両層の

中間の含有比率にて三価クロム成分と珪素成分とが分散する、三価クロム－珪素分散層が形成されていてもよい。これにより、複合クロメート被膜の防食性能あるいは耐熱性をさらに向上できる場合がある。例えば、上記のような三価クロム－珪素分散層が形成されるということは、三価クロム系クロメート層とシリカ系層との間に、一種の組成傾斜構造が形成されるということであり、三価クロム系クロメート層とシリカ系層との密着力向上や、加熱時の三価クロム系クロメート層とシリカ系層との収縮率差に基づく応力軽減などの効果により、上記のような被膜の性能改善が達成できる。

【0030】

黄色クロメート被膜等において防食性能が良好なのは、腐食環境下で被膜が破壊された場合も、含有される六価クロムの働きにより三価クロムの網目構造が修復されることがその要因であるといわれている。しかしながら、三価クロム系クロメート層では、六価クロムによるそのような修復効果は期待できないので、被膜にピンホール等の欠陥が生じると、腐食の影響が亜鉛系メッキ層等の下地へ直接及び、急速に腐食が進行してしまうと考えられる。しかしながら、上記構成の複合クロメート被膜では、三価クロム系クロメート層がシリカ系層でいわばオーバーコートされる形となり、腐食の影響が三価クロム系クロメート層ひいては下地層表面に到達しにくくなり、防食性能が改善されるものと推測される。

【0031】

他方、従来のクロメート被膜が耐熱性に劣るのは、クロメート被膜が加熱により収縮し、クラック等の欠陥が生じやすいためであると考えられている。しかしながら、上記の構成では、仮に三価クロム系クロメート層に上記のような欠陥が生じたとしても、その表面が耐熱性の良好なシリカ系層でオーバーコートされているため、防食性能が劣化しにくくなるものと推測される。

【0032】

なお、均一なシリカ系層を形成するためには、ケイ酸塩溶液と、下地三価クロム系クロメート層との間のぬれ性を良好にすることも重要である。例えば、下地三価クロム系クロメート層にピンホールやクラック等の欠陥（この場合、傷や異物付着等による下地の欠陥を引き継いだものも含む）が形成されていると、これ

とぬれ性のよくないケイ酸塩溶液を使用した場合に、欠陥内に気泡等が残留しやすくなる。この場合、ケイ酸塩水溶液中に適量の界面活性剤を配合することも有効である。

【0033】

他方、クロメート処理工程が終了後、主体金具の表面を未乾燥又は半乾燥の状態でこれをケイ酸塩溶液中に浸漬することにより、シリカ系層形成工程を行う方法もある。すなわち、クロメート処理終了後、未乾燥又は半乾燥の状態の主体金具の表面には、若干水分を含んだ状態で下地三価クロム系クロメート層が形成されており、引き続き塗布されるケイ酸塩水溶液とのなじみも良好となる。その結果、下地三価クロム系クロメート層に欠陥が形成されていても、該欠陥内にケイ酸塩水溶液が十分に浸透し、気泡等の残留が生じにくくなって被膜の防食性能を良好なものとすることができる。また、別の効果としては、形成された下地三価クロム系クロメート層の表層部に残留するクロメート処理液が、塗布されたケイ酸塩水溶液の一部と混合され、前記した三価クロム-珪素分散層を形成しやすい利点がある。三価クロム-珪素分散層形成の効果についてはすでに説明済みである。

【0034】

次に、スパークプラグには、主体金具の外周面に形成される取付ねじ部の基端部にはめ込まれるべきリング状のガスケットを備えたものがある。このガスケットは、主体金具のねじ部をシリンダヘッド側のねじ孔にねじ込むことにより、ねじ部基端側に形成されたフランジ状のガスシール部と、ねじ孔の開口周縁部との間で潰れるように圧縮変形して、ねじ孔とガスシール部との間をシールする役割を果たす。この場合、そのガスケットの表面の少なくとも一部を、上記複合クロメート被膜によって被覆することができる。これによって、主体金具とともにガスケットに対しても、耐食性及び耐熱性を十分に付与することができるようになる。

【0035】

なお、下地金属層を亜鉛メッキ層とし、この上に前記した複合クロメート被膜を形成することにより、JISH 8502に規定されたメッキの耐食性試験方法

における「5. 中性塩水噴霧試験」を行ったときに、亜鉛メッキ層の腐食に由来する白錆が全表面のおよそ 2 0 % 以上現われるまでの耐久時間を、4 0 時間以上確保することが可能となる。これは、スパークプラグの主体金具が備えているべき耐食性のレベルとしては十分なものである。

【0 0 3 6】

また、スパークプラグ特有の問題として、熱負荷が大きくかかる条件下でエンジンの運転を継続したり、あるいはスパークプラグがエキゾーストマニホールドに比較的近くなる位置に取り付けられたりしていると、ときには主体金具の温度が 2 0 0 ~ 3 0 0 ℃ 程度まで上昇する場合がある。しかしながら、下地金属層を亜鉛メッキ層とし、前記した複合クロメート被膜を形成することにより、このような状況を想定した下記のような試験においても、良好な耐久性能が得られる。すなわち、大気中にて 2 0 0 ℃ で 0 . 5 時間加熱した後、J I S H 8 5 0 2 に規定されたメッキの耐食性試験方法における「5. 中性塩水噴霧試験方法」を行ったときに、亜鉛メッキ層の腐食に由来する白錆が全表面のおよそ 2 0 % 以上現われるまでの耐久時間が、4 0 時間以上確保できる。

【0 0 3 7】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のいくつかの実施の形態を図面を用いて説明する。

図 1 に示す本発明の一例たる抵抗体入りスパークプラグ 1 0 0 は、筒状の主体金具 1、先端部が突出するようにその主体金具 1 内に嵌め込まれた絶縁体 2、先端部を突出させた状態で絶縁体 2 の内側に設けられた中心電極 3、及び主体金具 1 に一端が結合され、他端側が中心電極 3 の先端と対向するように配置された接地電極 4 等を備えている。接地電極 4 と中心電極 3 の間には火花放電ギャップ g が形成されている。

【0 0 3 8】

絶縁体 2 は、例えばアルミナあるいは窒化アルミニウム等のセラミック焼結体により構成され、その内部には自身の軸方向に沿って中心電極 3 を嵌め込むための貫通孔 6 を有している。貫通孔 6 の一方の端部側に端子金具 1 3 が挿入・固定され、同じく他方の端部側に中心電極 3 が挿入・固定されている。また、該貫通

孔 6 内において端子金具 1 3 と中心電極 3 との間に抵抗体 1 5 が配置されている。この抵抗体 1 5 の両端部は、導電性ガラスシール層 1 6, 1 7 を介して中心電極 3 と端子金具 1 3 とにそれぞれ電氣的に接続されている。

【 0 0 3 9 】

主体金具 1 は、炭素鋼等の金属により円筒状に形成されており、スパークプラグ 1 0 0 のハウジングを構成するとともに、その外周面には、プラグ 1 0 0 を図示しないエンジンブロックに取り付けるためのねじ部 7 が形成されている。なお、1 e は、主体金具 1 を取り付けの際に、スパナやレンチ等の工具を係合させる工具係合部であり、六角状の軸断面形状を有している。

【 0 0 4 0 】

他方、主体金具 1 の後方側開口部内面と、絶縁体 2 の外面との間には、フランジ状の突出部 2 e の後方側周縁と係合するリング状の線パッキン 6 2 が配置され、そのさらに後方側にはタルク等の充填層 6 1 を介してリング状のパッキン 6 0 が配置されている。そして、絶縁体 2 を主体金具 1 に向けて前方側に押し込み、その状態で主体金具 1 の開口縁をパッキン 6 0 に向けて内側に加締めることにより加締め部 1 d が形成され、主体金具 1 が絶縁体 2 に対して固定されている。

【 0 0 4 1 】

また、主体金具 1 のねじ部 7 の基端部には、ガスケット 3 0 がはめ込まれている。このガスケット 3 0 は、炭素鋼等の金属板素材を曲げ加工したリング状の部品であり、ねじ部 7 をシリンダヘッド側のねじ孔にねじ込むことにより、主体金具 1 側のフランジ状のガスシール部 1 f とねじ孔の開口周縁部との間で、軸線方向に圧縮されてつぶれるように変形し、ねじ孔とねじ部 7 との間の隙間をシールする役割を果たす。

【 0 0 4 2 】

次に、主体金具 1 の下地層（例えば炭素鋼）4 0 外面全体には防食のための亜鉛メッキ層 4 1（亜鉛系メッキ層）が形成され、そのさらに外側が複合クロメート被膜 4 2 で覆われている。また、ガスケット 3 0 の外面にも、同様に亜鉛メッキ層 4 5 と複合クロメート被膜 4 6 とが形成されている。これら亜鉛メッキ層及び複合クロメート被膜は、いずれも同一の方法によって形成されるものであり、

以下、主体金具 1 側で代表させて説明を行う。

【0043】

亜鉛メッキ層 41 は、公知の電解亜鉛メッキ法により形成されるものであり、厚さは、例えば $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度とされる。この厚さが $3 \mu\text{m}$ 未満では耐食性を十分に確保できなくなる場合があり、逆に $10 \mu\text{m}$ を超える膜厚は耐食性確保という観点においては過剰スペックであり、コストアップにつながる。また、接地電極 4 に曲げ加工を施したり、加締め部 1d を形成する際にメッキ層に割れを生じやすくなる。

【0044】

一方、複合クロメート被膜 42 は、カチオン成分の主体がクロム成分であり、かつそのクロム成分の 90 重量%以上が三価クロムからなる三価クロム系クロメート層であり、以下のいずれかとして形成されている。

① 燐成分分散クロメート層：三価クロム系化合物中に燐成分が分散するとともに、その燐成分の含有量が PO_4 換算にて $2 \sim 15$ 重量%である。燐成分は、主に燐酸イオンとして含有されているのがよい。

② 珪素成分分散クロメート層：三価クロム系化合物中に珪素成分が分散するとともに、その珪素成分の含有量が SiO_2 換算にて $10 \sim 40$ 重量%である。珪素成分は、主に珪素酸化物として含有されているのがよい。また、燐成分が PO_4 換算にて $1 \sim 15$ 重量%の範囲で含有されていてもよく、複合クロメート被膜 42 の防食性能を一層向上させることができる。

なお、クロム成分は、なるべく多くの部分が三価クロム成分となっているのがよく、望ましくはクロム成分の実質的に全てが三価クロム成分となっているのがよい。

【0045】

また、複合クロメート被膜 42 の厚さは $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ となっているのがよい。該厚さが $0.2 \mu\text{m}$ 未満になると、複合クロメート被膜 42 の防食性能が不十分となる場合がある。また、 $0.4 \mu\text{m}$ を超える厚膜のクロメート層を、三価クロム系クロメート処理により実現することは困難である。

【0046】

上記のような複合クロメート被膜 42 は、公知の電解亜鉛メッキ法等により所定の膜厚の亜鉛メッキ層を形成した主体金具を、クロメート処理液に浸漬することで形成することができる。使用可能なクロメート処理液としては、次のような成分を含有するものを例示できる（いわゆる、無色あるいは青色クロメート処理液）。

無水クロム酸：0.1～2 g／リットル

硫酸：0.3～5 g／リットル

硝酸：0.5～10 g／リットル

磷酸：必要に応じて 2 g／リットル程度まで添加される

弗酸：必要に応じて 2 g／リットル程度まで添加される

この処理液は、六価クロム源である無水クロム酸の使用量が、いわゆる黄色クロメート処理液の 4～10 g／リットルと比較して、その半分以上に低減されている。なお、硫酸は反応促進剤として機能し、硝酸は下地金属溶出のための酸化剤として機能する。他方、磷酸は、クロメート被膜の下地金属に対する密着力を向上させる役割を有し、弗酸は被膜中にアニオンとして取り込まれ、ポリマー状錯体構造におけるブリッジ結合を強化して、被膜強度ひいては防食性能を向上させる役割を果たす。

【0047】

また、六価クロム源となる溶質を使用しない以下のような液を使用することも可能である（いわゆるクロム（III）クロメート処理液）。

硫酸クロムカリウム（いわゆるクロム明礬）：2.5～3.5 g／リットル

硝酸：3.5～4.5 g／リットル

弗酸：1.5～2.5 g／リットル

【0048】

一方、三価クロム塩と、三価クロムに対する錯化剤とを配合したものを用いることにより、一般的なクロメート処理法では困難な緻密で厚膜の三価クロム系クロメート層を形成することが可能となる。このようなクロメート処理液については、ドイツ公開特許公報 DE19638176A1 号に詳細が開示されているので、以下に液組成の一例を示すに留める。

塩化クロム(III) ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 50 g/リットル

硝酸コバルト(II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) : 3 g/リットル

硝酸ナトリウム (NaNO_3) : 100 g/リットル

マロン酸 : 31.2 g/リットル

【0049】

なお、得られるクロメート被膜中のクロム成分に対する三価クロムの含有比率が90重量%以上のものとできるものであれば、クロメート処理液は上記のものに限られるものではない。

【0050】

そして、上記のクロメート処理液に、燐成分源としてリン酸が0.1~2 g/リットル、珪素成分源としてアルカリケイ酸塩（例えばケイ酸ソーダ）が1.0~4.0 g/リットルの範囲にて配合される。なお、ケイ酸塩としては、いわゆる水ガラスの水溶液を使用することができる。水ガラスは、一般式が $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ で表される（ただし、Mはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属元素である）。

【0051】

水ガラスとしては、nが2~4程度のものが使用される。nが2以下になると、ゲル化がほとんど起こらず水溶性のものになってしまうので、安定した被膜が得られなくなる。他方、nが4を超えると、クロメート処理液中においてアルカリケイ酸塩の加水分解が進み過ぎ、二酸化珪素ゲルが析出・沈殿するため、クロメート処理工程を安定に実施することができなくなる。なお、nは、より望ましくは3~4の範囲のものを使用するのがよい。

【0052】

クロメート処理時の反応については、概ね次のようなものであると考えられる。すなわち、亜鉛メッキ層を形成した主体金具を液中に浸漬すると、亜鉛の溶解によって、液中のクロムイオンがこれと置換する形で、水酸化クロム(III)を主体とするゲル状被膜として沈殿するとともに、燐成分をなす燐酸イオンあるいはアルカリケイ酸塩成分が被膜中に取り込まれ、これに分散する。例えば、珪素成分分散クロメート層の場合、図2(a)に示すように、三価クロムのポリマー

状錯体基質 4 2 d 中に、アルカリケイ酸塩と二酸化珪素とを主体とするゲル状硬化物 4 2 e が分散した構造を有するものになると考えられる。

【 0 0 5 3 】

なお、溶解した亜鉛の一部も、例えばクロム酸亜鉛等の形で被膜中に取り込まれる。一方、形成されるクロメート被膜の構造としては、例えば図 2 (b) のような形のものが推定される（ただし、磷成分あるいは珪素成分は描いていない）。すなわち、水酸基あるいは酸素のブリッジによって網目状につながった三価クロムのポリマー状錯体が形成され、その網目の一部が、クロメート、ジクロメート、硫酸、塩化物あるいはフッ化物等のアニオン（アニオンの種類は使用するクロメート処理液の組成に応じて異なる）の 1 種又は 2 種以上にて置換されたものである。なお、クロメート層の形成厚さの調整は、例えば主体金具のクロメート処理液中への浸漬時間、液温度及び液 pH の調整により行うことができる。

【 0 0 5 4 】

このようにして処理された主体金具 1 あるいはガスケット 3 0 は、その亜鉛メッキ層上に形成される複合クロメート被膜 4 2 が、従来の三価クロム系クロメート被膜、さらには黄色クロメート被膜よりも大幅に高い防食性能あるいは耐熱性を有し、亜鉛メッキ層に対し腐食に対する耐久性を十分に付与することができるようになる。

【 0 0 5 5 】

次に、図 3 (a) に示すように、カチオン成分の主体がクロム成分であり、かつそのクロム成分の 9 0 重量%以上が三価クロムからなる下地三価クロム系クロメート層（以下、クロメート(III)層とも記す） 4 2 a の表面を、珪素の酸化物を主体に構成されるシリカ系層 4 2 c により覆うこともできる。シリカ系層 4 2 c を形成する場合、下地三価クロム系クロメート層 4 2 a と合わせて、全体を複合クロメート被膜 1 4 2 とみなす。この場合、複合クロメート被膜全体 1 4 2 に占める珪素成分含有量は 5 ～ 7 5 重量%とする。なお、両層 4 2 a, 4 2 c の間には、該両層の中間の含有比率にて三価クロム成分と珪素成分とが分散する、三価クロム-珪素分散層 4 2 b が形成される。

【 0 0 5 6 】

クロメート(III)層 42a は、磷成分あるいは珪素成分を含有しない通常の三価クロム系クロメート被膜としてもよいが、上記のごとき磷成分分散クロメート層あるいは珪素成分分散クロメート層とすることで、防食性能あるいは耐熱性をさらに向上させることができる。特に、磷成分分散クロメート層は珪素成分分散クロメート層よりは防食性に優れ、耐熱性にはやや劣るが、シリカ系層の形成によりその耐熱性が大幅に補われ、防食性と耐熱性のバランスに一層優れた複合クロメート層を実現できる。

【0057】

複合クロメート被膜 142 の全厚さは、例えば $0.8 \sim 1.5 \mu\text{m}$ とされる。該全厚さが $0.8 \mu\text{m}$ 未満になると、亜鉛メッキ層 41 に対する防食性能及び耐熱性付与効果が不十分となる場合がある。他方、逆に $1.5 \mu\text{m}$ を超える膜厚は耐食性確保という観点においては過剰スペックであり、コストアップにつながる。また、複合クロメート被膜 142 が剥離しやすくなる場合もある。

【0058】

また、クロメート(III)層 42a の厚さは $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ となっているのがよい。該厚さが $0.2 \mu\text{m}$ 未満になると、複合クロメート被膜 142 の防食性能が不十分となる場合がある。また、 $0.4 \mu\text{m}$ を超える膜厚で形成しようとすると、被膜中に六価クロムが残留しやすくなり、所期の組成のクロメート(III)層 42a が得られなくなる場合がある。他方、シリカ系層 42c の厚さは $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ となっているのがよい。該厚さが $0.2 \mu\text{m}$ 未満になると、複合クロメート被膜 142 の防食性能及び耐熱性が不十分となる場合がある。また、逆に $0.8 \mu\text{m}$ を超える膜厚は過剰スペックであり、コストアップにつながるばかりでなく、被膜が剥離しやすくなる場合もある。

【0059】

図 4 は、複合クロメート被膜 142 の形成方法の一例を模式的に示している。まず、公知の電解亜鉛メッキ法等により所定の膜厚の亜鉛メッキ層を形成した主体金具 1 を、クロメート処理液 50 に浸漬する。これにより、図 5(a) に示すように、主体金具 1 の亜鉛メッキ層 41 の表面には、クロメート(III)層 42a が形成される。クロメート処理液 50 の組成は前述の通りであるが、磷酸あるい

はケイ酸塩を配合しなければ通常の三価クロム系クロメート被膜となる。

【0060】

次に、図3 (b) に示すように、クロメート(III)層4 2 aを形成後の主体金具1は、未乾燥あるいは半乾燥の状態で、ケイ酸塩水溶液5 1 (ケイ酸塩溶液) 中に浸漬され、次いでこれを乾燥することにより、図5 (c) に示すように、三価クロム-珪素分散層4 2 b及びシリカ系層4 2 cが形成される。

【0061】

ケイ酸塩水溶液5 1としては、水ガラスの水溶液を使用することができる。ここでも水ガラスとしては、 n が2~4程度のものが使用され。なお、複合クロメート被膜4 2全体における、 M_2O の形に換算したアルカリ金属Mの含有量を $\mu 1$ 、同じく SiO_2 に換算した珪素成分の含有量を $\mu 2$ とすれば、 $\mu 2/\mu 1$ の値を2~4、望ましくは3~4の範囲で調整することが望ましい。

【0062】

ケイ酸塩水溶液5 1は、クロメート(III)層4 2 a上にシリカ系層4 2 cをなるべく均一に形成するために、アルカリケイ酸塩の濃度を30~200 g/リットルに調整することが望ましい。濃度が30 g/リットル未満になると、シリカ系層4 2 cの形成厚さが不十分となり、複合クロメート被膜1 4 2の防食性能あるいは耐熱性能が確保できなくなる場合がある。他方、濃度が200 g/リットルを超えると、ケイ酸水溶液5 1の粘性が高くなり過ぎ、塗布ムラ等の発生により、均一なシリカ系層を形成することが困難となる。

【0063】

図5 (a) に示すように、クロメート処理液5 0から引き上げた直後のクロメート(III)層4 2 aの表層部にはクロメート処理液5 0が残留しており、これをケイ酸塩水溶液5 1に浸漬すると、同図 (b) に示すように、例えば塗布されたケイ酸塩水溶液5 1の一部と混合されて混合層4 2 b' が形成される。これを乾燥すれば、図5 (c) に示すように、クロメート(III)層4 2 aとシリカ系層4 2 cとの間には、上記混合層4 2 b' に由来する三価クロム-珪素分散層4 2 bが形成される。三価クロム-珪素分散層4 2 bは、クロメート処理液5 0とケイ酸塩水溶液5 1との混合 (あるいはクロメート(III)層4 2 aへのケイ酸塩水溶

液 5 1 の浸透) により形成されるため、2 つの層 4 2 a, 4 2 c の中間の含有比率にて三価クロム成分と珪素成分とが分散するものとなる。これは、クロメート(III)層 4 2 a とシリカ系層 4 2 c との間に、三価クロム－珪素分散層 4 2 b を介して一種の組成傾斜構造が形成されるということであり、両層 4 2 a, 4 2 c の密着力向上や、熱収縮率差に基づく応力軽減などの効果を奏することができる。なお、三価クロム－珪素分散層 4 2 b が複合クロメート被膜 1 4 2 の表面にまで到達し、明確なシリカ系層が形成されない場合がある。また、三価クロム－珪素分散層 4 2 b が亜鉛メッキ層 4 1 側にまで広がり、珪素が分散しないクロメート(III)層 4 2 a の存在も不明確となる場合がある。極端な場合、複合クロメート被膜 1 4 2 の全体が、単一の三価クロム－珪素分散層 4 2 b にて占められる形となるが、この場合も、珪素成分の分布が複合クロメート被膜 1 4 2 の表層側にて大きく、亜鉛メッキ層 4 1 側にて小さい、一種の組成傾斜構造が形成される。

【0 0 6 4】

クロメート処理終了後、未乾燥又は半乾燥の状態の主体金具 1' の表面は、クロメート(III)層 4 2 a が湿潤状態で形成されており、ケイ酸塩水溶液 5 1 とのなじみが良好となる。従って、図 6 (a) に示すように、クロメート(III)層 4 2 a にピンホール等の欠陥 d e f が形成されていても、ここにケイ酸塩水溶液 5 1 が十分に浸透しやすく、形成されるシリカ系層 4 2 c 内に気泡等を残留しにくくすることができる(図 6 (b))。

【0 0 6 5】

なお、クロメート処理終了後、主体金具 1' の表面を乾燥し、ケイ酸水溶液 5 1 に浸漬するようにしてもよい。この場合は、クロメート(III)層 4 2 a が一旦乾燥されるため、クロメート処理液 5 0 とケイ酸塩水溶液 5 1 との混合層 4 2 b' は形成されにくい。従って、図 3 (b) に示すように、クロメート(III)層 4 2 a とシリカ系層 4 2 c との間に明確な三価クロム－珪素分散層 4 2 b が形成されない場合がある。

【0 0 6 6】

【実施例】

(実施例 1)

JIS G 3539に規定された冷間圧造用炭素鋼線SWCH8Aを素材として用い、図1に示す形状の主体金具1を冷間鍛造により製造した。なお、主体金具1のねじ部7の呼び径は14mmであり、軸方向長さは約19mmとした。次いで、これに公知のアルカリシアン化物浴を用いた電解亜鉛メッキ処理を施すことにより、膜厚約6μmの亜鉛メッキ層を施した。

【0067】

次いで、図4に示すクロメート処理液50として、脱イオン水に対し、硫酸クロムカリウム3g/リットル、硝酸4g/リットル、弗酸2g/リットルの割合で溶解し、さらに磷酸を0.1~1.0g/リットル、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.5\text{SiO}_2$ の組成を有するケイ酸ソーダ（水ガラス）を、1.0~3.5g/リットルの各種割合で配合したものを用意し、液温20℃に保持した。他方、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.5\text{SiO}_2$ の組成を有するケイ酸ソーダ（水ガラス）を、100g/リットルの濃度で脱イオン水に溶かし、ケイ酸塩水溶液51を用意した。

【0068】

そして、亜鉛メッキ後の主体金具を上記クロメート処理液50に15秒浸漬し、次いで液切りのみを行い、80℃の温風により乾燥して、各種複合クロメート被膜を形成した（表1：試料番号2~11）。また、試料番号5及び10については、クロメート被膜を乾燥後、これを上記のケイ酸塩水溶液51中に浸し、さらに80℃の温風により乾燥してシリカ系層を形成した。なお、比較のため、磷酸あるいは水ガラスを配合しないクロメート処理液を用いた試験品（番号1）、及びクロメート被膜を形成せず、シリカ系層のみを形成した試験品（番号12）も作成した。また、番号5と同じクロメート処理液50に15秒浸漬し、次いで液切りのみを行って乾燥を行わない状態ですぐにこれをケイ酸塩水溶液51中に浸し、さらに80℃の温風により乾燥した試験品も作成した（番号13）。

【0069】

番号5の複合クロメート被膜を、厚さ方向にエッチングしながらXPSの光電子スペクトルを測定したところ、カチオン成分は主体がクロムであり、次いで亜鉛が多く検出された。また、そのクロム（ $2p_{2/3}$ ）のピークをさらに詳しく調べた結果、クロム成分はその99重量%以上が三価クロムとなっていた。シリ

カ系被膜を形成しない各試験品（番号 1 ～ 4、6 ～ 9、1 1）については、上記 X P S 測定に加え、蛍光 X 線分析法も併用して複合クロメート被膜の組成分析を行ったところ、表 1 に示す磷成分及び珪素成分濃度を有していることがわかった。また、X P S スペクトルにおいて磷及び珪素のピークに正の価数方向への化学シフトが見られ、かつ酸素が同時検出されたことから、両成分は磷酸イオン及び珪素酸化物（おそらくは SiO_2 ）の形で存在していると推測された。複合クロメート被膜の膜厚を SEM による断面からの実測により測定したところ、0. 2 5 ～ 0. 3 0 μm 程度であった。

【0 0 7 0】

また、シリカ系層を形成した試験品（番号 5 及び 1 0）については、厚さ方向にエッチングしながらの X P S の光電子スペクトルの測定と蛍光 X 線分析により、シリカ系層は珪素を SiO_2 換算した値にて 7 7 重量%、ナトリウムを Na_2O 換算した値にて 2 2 重量%含有する酸化物系被膜となっていることがわかった。また、SEM による断面からの実測によりシリカ系層の膜厚を測定したところ、約 0. 7 μm となっていることがわかった。

【0 0 7 1】

次に、番号 1 3 の試料について、複合クロメート被膜を、厚さ方向にエッチングしながら X P S の光電子スペクトルを測定した結果を図 7 に示す。各エッチング深さにおける各成分のスペクトルピーク強度から、表面から深さ方向に珪素成分が徐々に減少する組成傾斜構造を有するクロメート層の形成が観察された。また、複合クロメート被膜全体における磷成分及び珪素成分の含有率を上記と同様にして測定したところ、磷成分は PO_4 換算にて 8 重量%、珪素成分は SiO_2 換算にて 1 4 重量%となっていることがわかった。

【0 0 7 2】

以上の試験品に対し、J I S Z 2 3 7 1 に規定された塩水噴霧試験を行い、亜鉛メッキ層の腐食に由来する白錆が全表面のおよそ 2 0 % 以上現われるまで、もしくは下地の鉄層の腐食に由来する赤錆が少しでも目視確認されるまでの時間により、耐久評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0073】

【表 1】

	リン酸 配合量 (g/l)	水ガラス 配合量 (g/l)	皮膜中燐量 (PO ₃ 換算：重量%)	皮膜中珪素量 (SiO ₂ 換算：重量%)	シリカ皮膜 膜厚 (μm)	塩水噴霧 (加熱前) (耐久時間：h r)	塩水噴霧 (加熱後) (耐久時間：h r)
1*	0	0	0	0	-	30	30
2	0.1	0	1	0	-	100	80
3	0.5	0	5	0	-	120	100
4	1.0	0	10	0	-	180	160
5	1.0	0	10	0	0.7	480	360
6	0	1	0	10	-	100	80
7	0	2	0	20	-	140	120
8	0	3	0	30	-	180	160
9	0	3.5	0	35	-	200	180
10	0	2	0	20	0.7	480	360
11	0.5	1	5	10	-	160	140
12*	-	-	クロメートなし	クロメートなし	0.7	30	30
13	1.0	0	10	0	0.7	480	360

*は本発明の範囲外であることを示す。また13は、5と同じクロメート処理液を用い、未乾燥状態にてシリカ皮膜形成を行ったもの。

【0074】

複合クロメート被膜を形成した本発明品である試験品は、比較例の試験品より

も圧倒的に優れた耐久性を示していることがわかる。次に、上記と同様の試験品を、200℃で30分大気中で加熱処理した後、同様に塩水噴霧試験を行った結果を表1に示す。本発明品である試験品、特に、珪素成分を分散させた番号6～9及び11の試験品、及びシリカ系被膜を形成した番号5、10及び13の試験品は、極めて良好な耐久性を示していることがわかる。

【0075】

(実施例2)

JISG3539に規定された冷間圧造用炭素鋼線SWCH8Aを素材として用い、図1に示す形状の主体金具1を冷間鍛造により製造した。なお、主体金具1のねじ部7の呼び径は14mmであり、軸方向長さは約19mmとした。次いで、これに公知のアルカリシアン化物浴を用いた電解亜鉛メッキ処理を施すことにより、膜厚約6μmの亜鉛メッキ層を施した。

【0076】

次いで、図4に示すクロメート処理液50として、脱イオン水に対し、硫酸クロムカリウム3g/リットル、硝酸4g/リットル、弗酸2g/リットルの割合で溶解したものを用意し、液温20℃に保持した。他方、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.5\text{SiO}_2$ の組成を有するケイ酸ソーダ（水ガラス）を、100g/リットルの濃度で脱イオン水に溶かし、ケイ酸塩水溶液51を用意した。そして、亜鉛メッキ後の主体金具を上記クロメート処理液50に15秒浸漬し、次いで液切りのみを行って乾燥を行わない状態ですぐにこれをケイ酸塩水溶液51中に浸し、さらに80℃の温風により乾燥して、複合クロメート被膜を形成した（試験品③：本発明品）。

【0077】

この複合クロメート被膜を、厚さ方向にエッチングしながらXPSの光電子スペクトルを測定した結果を図8に示す。各エッチング深さにおける各成分のスペクトルピーク強度から、表面からおよそ0.4μm程度までは、クロム（ $2p_{2/3}$ ）のピークはほとんど観察されず、珪素の酸化物を主体とするシリカ系層となっていることがわかる。なお、蛍光X線分析法によりさらに詳しく調べたところ、シリカ系層は、珪素を SiO_2 換算した値にて約77重量%、ナトリウムを

Na_2O 換算した値にて約22重量%含有していることがわかった。

【0078】

一方、表面から0.7~1 μm の深さにおいては、若干の珪素のピークが観察されるものの、カチオン成分は主体がクロムであり、次いで亜鉛が多く検出された。また、そのクロム($2p_{2/3}$)のピークをさらに詳しく調べた結果、クロム成分はその99重量%以上が三価クロムとなっていた。すなわち、上記深さ範囲の厚さおよそ0.3 μm 部分は、三価クロム系クロメート層となっていることがわかった。

【0079】

そして、上記両層の中間に位置する厚さ約0.3 μm の部分は、XPSの各成分のスペクトルピーク強度から、両層の中間の組成にてクロム成分及び珪素成分を含有する三価クロム-珪素分散層となっていることがわかった。また、XPSの深さ方向分析プロファイルから、複合クロメート被膜全体に占める珪素成分の含有量は、8重量%であることがわかった。

【0080】

なお、クロメート処理液50に15秒浸漬した後、ケイ酸塩水溶液51に浸漬せず、そのまま乾燥したもの(試験品②:比較例)、逆に、クロメート処理液50に浸漬せず、ケイ酸塩水溶液51にのみ浸漬して乾燥したもの(試験品④:比較例)も合わせて用意した。試験品②及び④の形成被膜を、XPS及び蛍光X線分析法により分析したところ、前者はクロム成分中の三価クロムの重量含有比率がほぼ99%以上の、厚さ約0.5 μm のクロメート被膜となっており、後者は珪素を SiO_2 換算した値にて77重量%、ナトリウムを Na_2O 換算した値にて22重量%含有する酸化物系被膜となっていることがわかった。

【0081】

他方、黄色クロメート処理液として、脱イオン水に対し、無水クロム酸7g/リットル、硫酸3g/リットル、硝酸3g/リットルの割合で溶解したものを用意し、液温20℃に保持した。そして、これに主体金具を約15秒浸漬して引き上げ、乾燥させたものを比較例として作製した(試験品①)。形成された被膜をXPSにより分析したところ、クロム成分中の約30重量%が六価クロム、残部

が三価クロムである厚さ約 0.5 μ m クロメート被膜となっていることがわかった。

【0082】

以上①～④の試験品に対し、JIS Z 2371 に規定された塩水噴霧試験を行い、亜鉛メッキ層の腐食に由来する白錆が全表面のおよそ 20% 以上現われるまで、もしくは下地の鉄層の腐食に由来する赤錆が少しでも目視確認されるまでの時間により、耐久評価を行った。その結果を図 9 に示す。すなわち、複合クロメート被膜を形成した本発明品である試験品③は、黄色クロメート処理した試験品①も含め、いずれの比較例の試験品よりも圧倒的に優れた耐久性を示していることがわかる。また、試験品②及④の結果から、三価クロム系クロメート層あるいはシリカ系層を単独で形成した場合は、良好な耐久性は得られていないことがわかる。

【0083】

次に、上記各試験品①～④を、200℃で30分大気中で加熱処理した後、同様に塩水噴霧試験を行った結果を図 10 に示す。黄色クロメート処理を行った試験品①は、熱処理により耐久時間が大幅に低下しているのに対し、本発明品である試験品③は、極めて良好な耐久性を示していることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施例たるスパークプラグを示す縦半断面図。

【図 2】

複合クロメート被膜の構造を示す概念図。

【図 3】

シリカ系層を有する複合クロメート被膜の構造を示す概念図。

【図 4】

クロメート処理工程及びシリカ系層形成工程の説明図。

【図 5】

図 4 の工程における複合クロメート被膜の形成過程及びクロメート層の推定構造を説明する図。

【図 6】

クロメート処理後、未乾燥状態でシリカ系層を形成する方法の効果を説明する図。

【図 7】

実施例 1 の試験品 1 3 に形成した複合クロメート被膜の X P S による分析結果を示す図。

【図 8】

実施例 2 の試験品③に形成した複合クロメート被膜の X P S による分析結果を示す図。

【図 9】

実施例の試験品に対する塩水噴霧試験の結果を示すグラフ（加熱処理なし）。

【図 1 0】

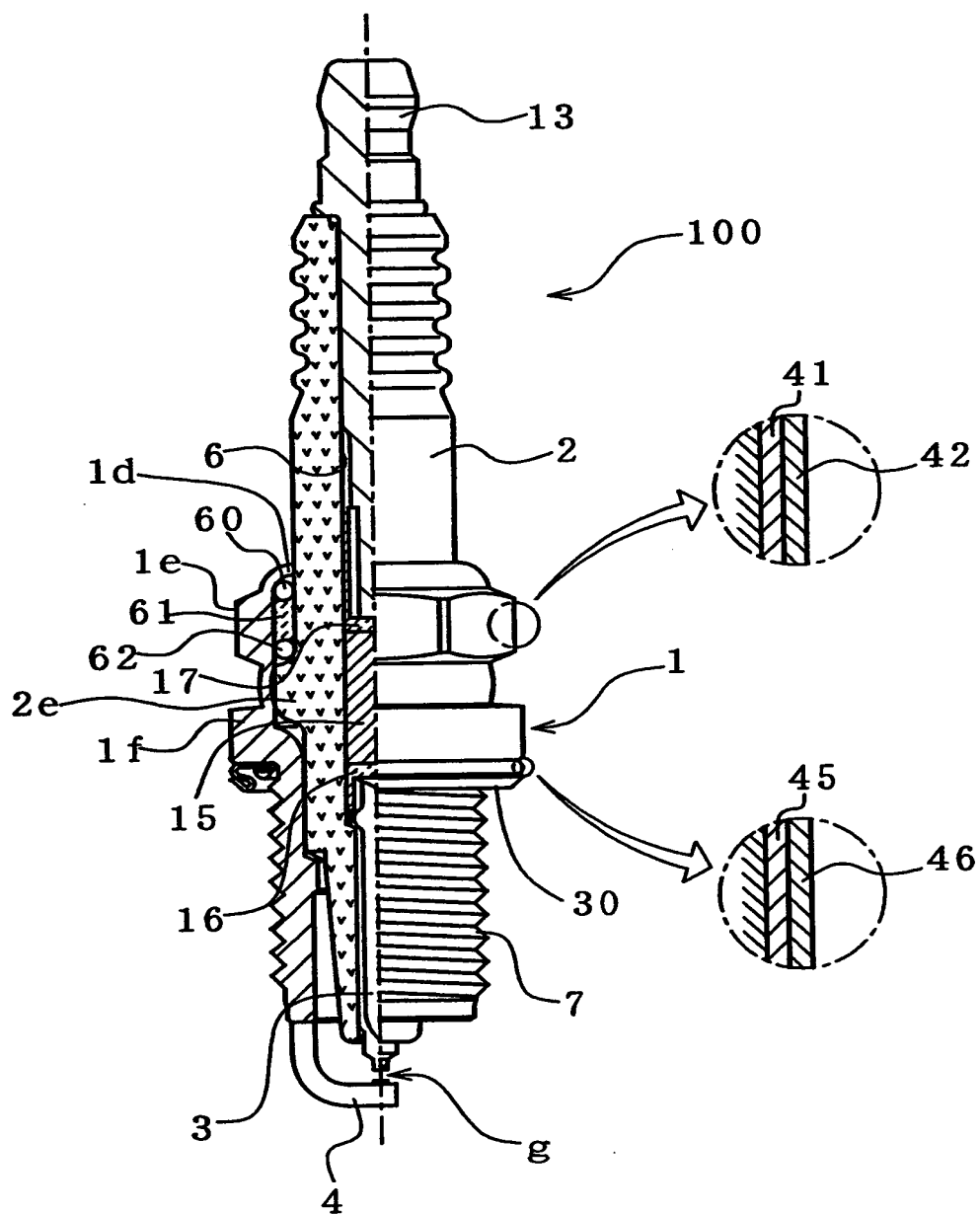
実施例の試験品に対する塩水噴霧試験の結果を示すグラフ（加熱処理後）。

【符号の説明】

- 1 主体金具
- 2 絶縁体
- 3 中心電極
- 4 接地電極
- 3 0 ガスケット
- 4 1, 4 5 亜鉛メッキ層
- 4 2, 4 6, 1 4 2 複合クロメート被膜
- 4 2 a 三価クロム系クロメート層
- 4 2 b 三価クロム－珪素分散層
- 4 2 c シリカ系層
- 1 0 0 スパークプラグ

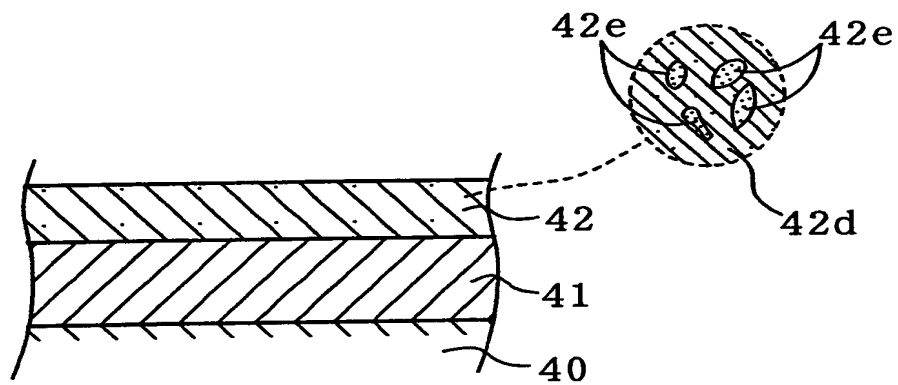
【書類名】 図面

【図 1】

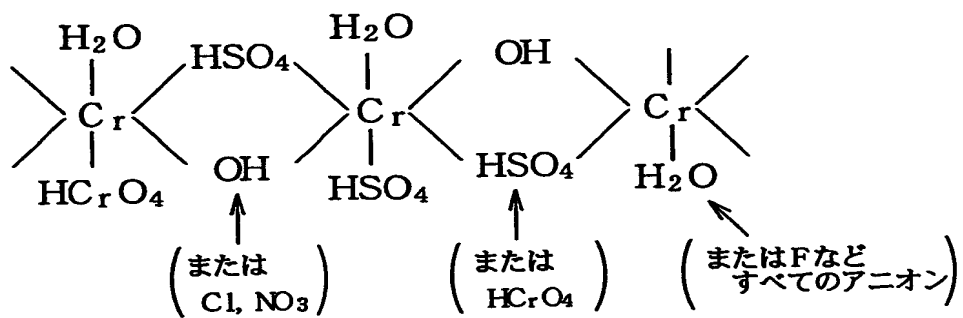


【図 2】

(a)

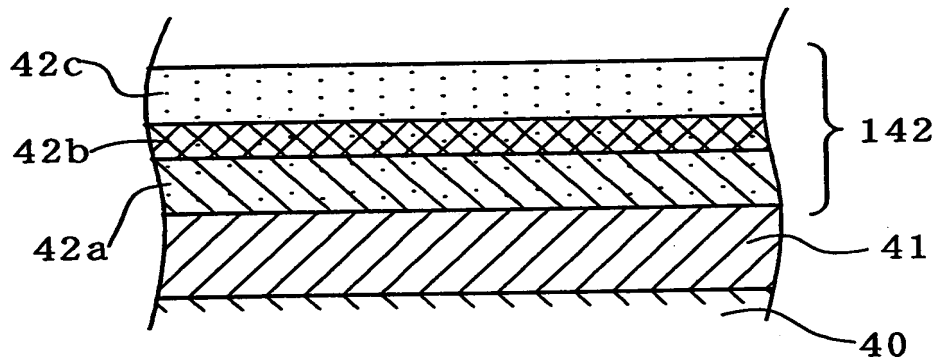


(b)

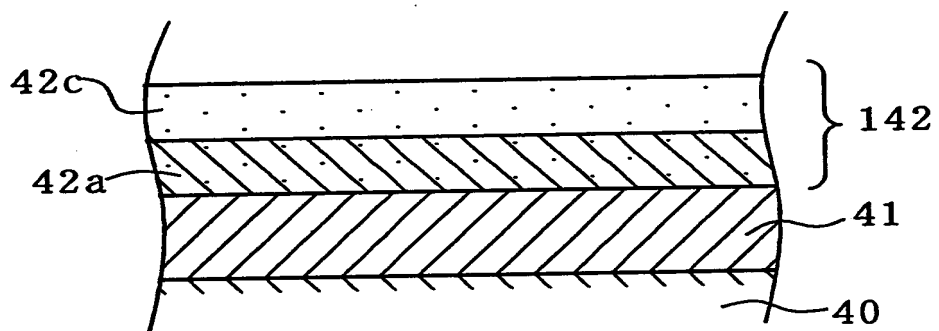


【図 3】

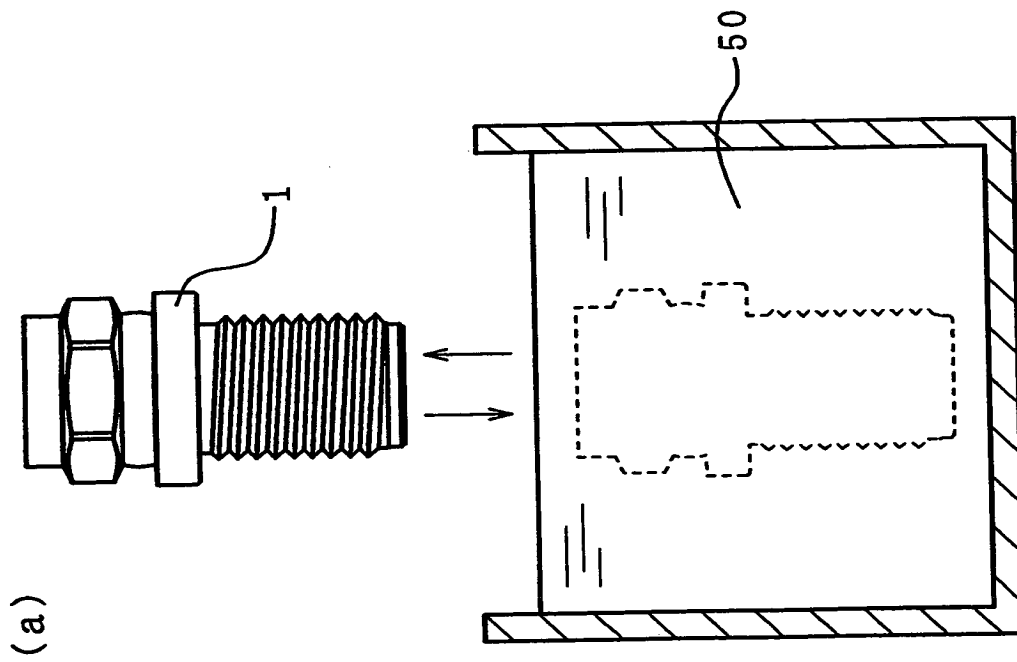
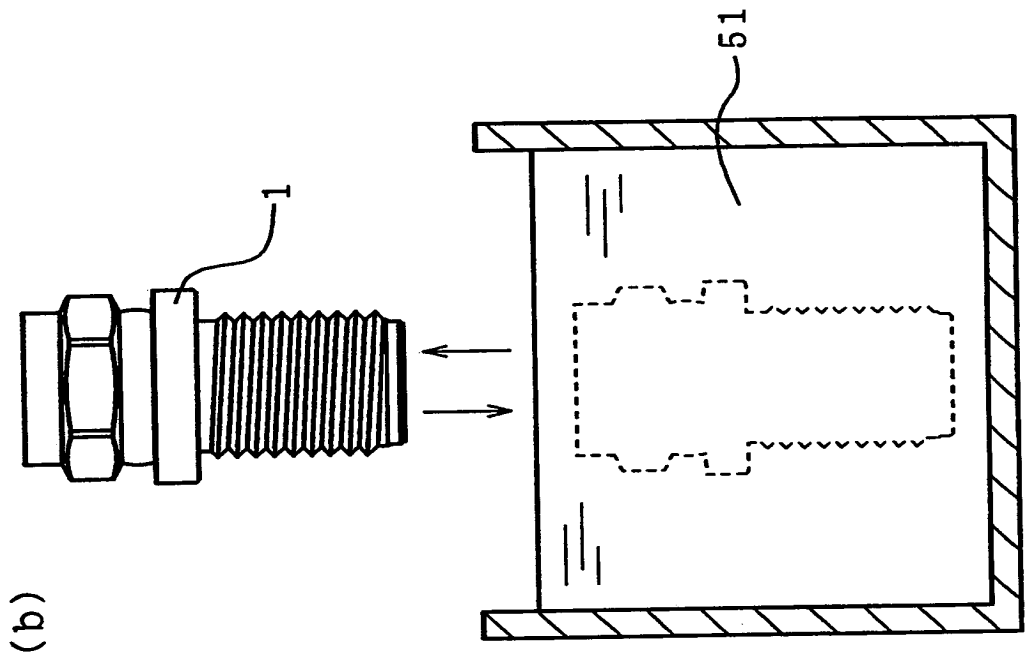
(a)



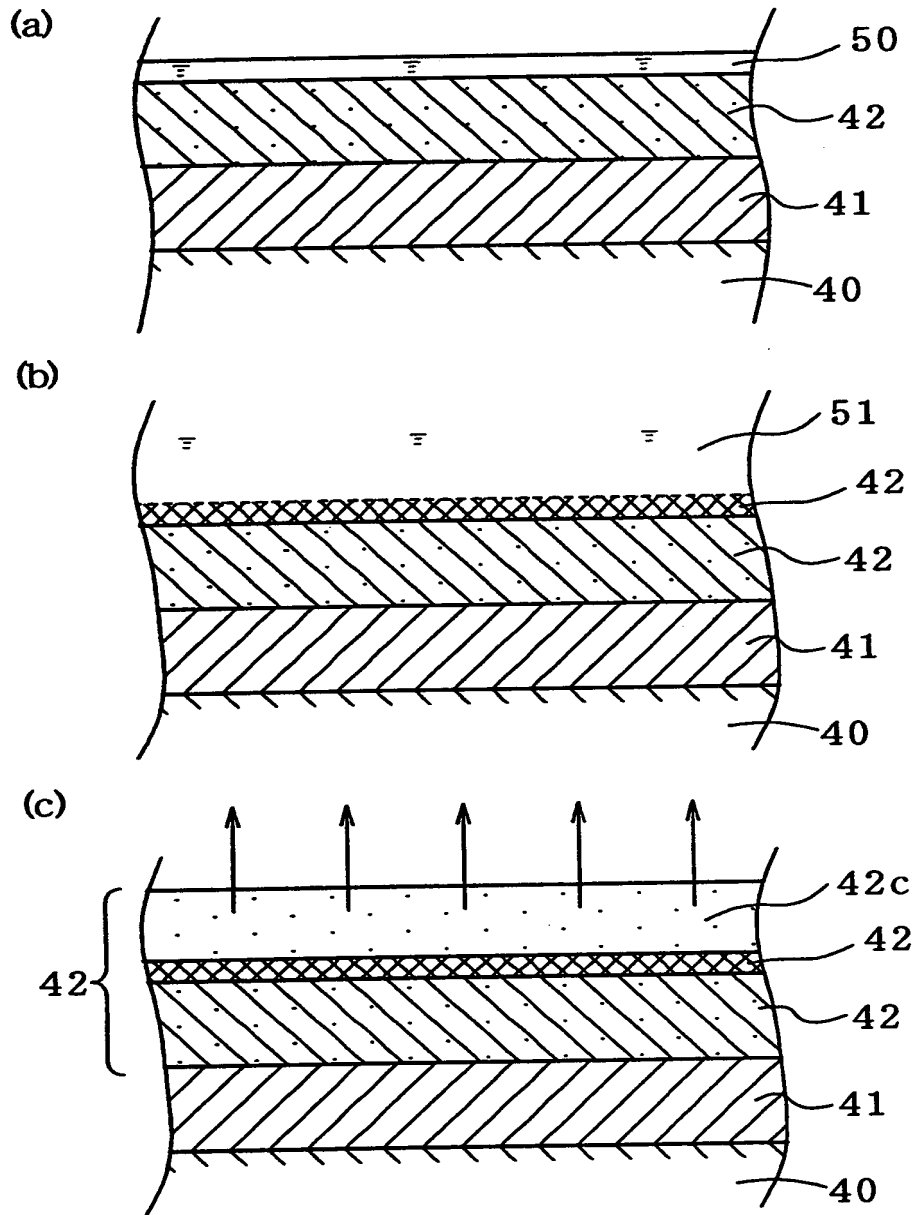
(b)



【図 4】

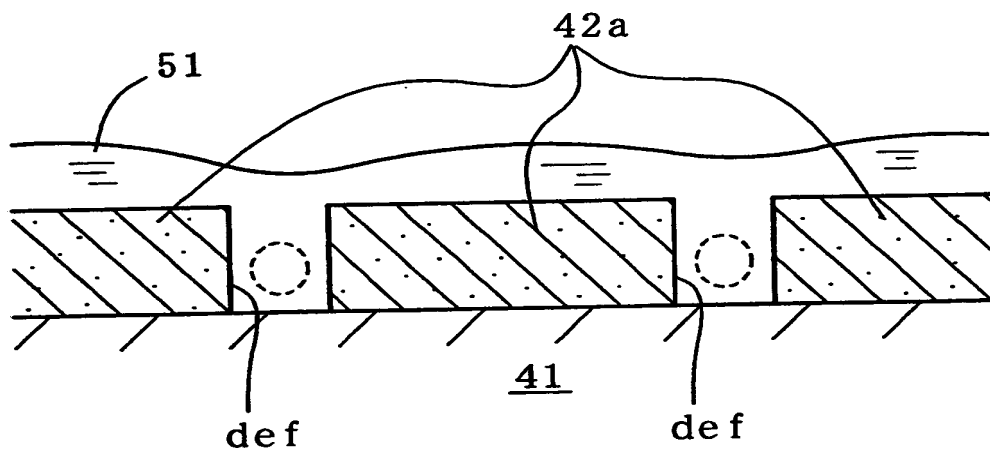


【図 5】

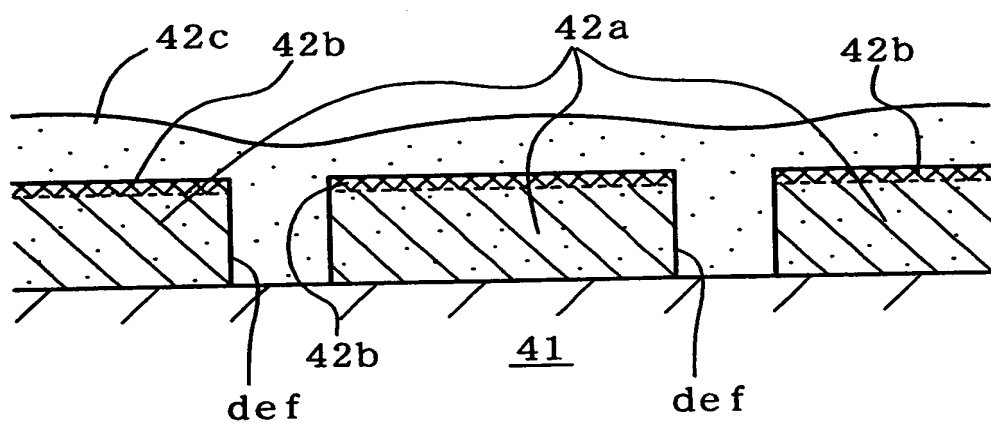


【図 6】

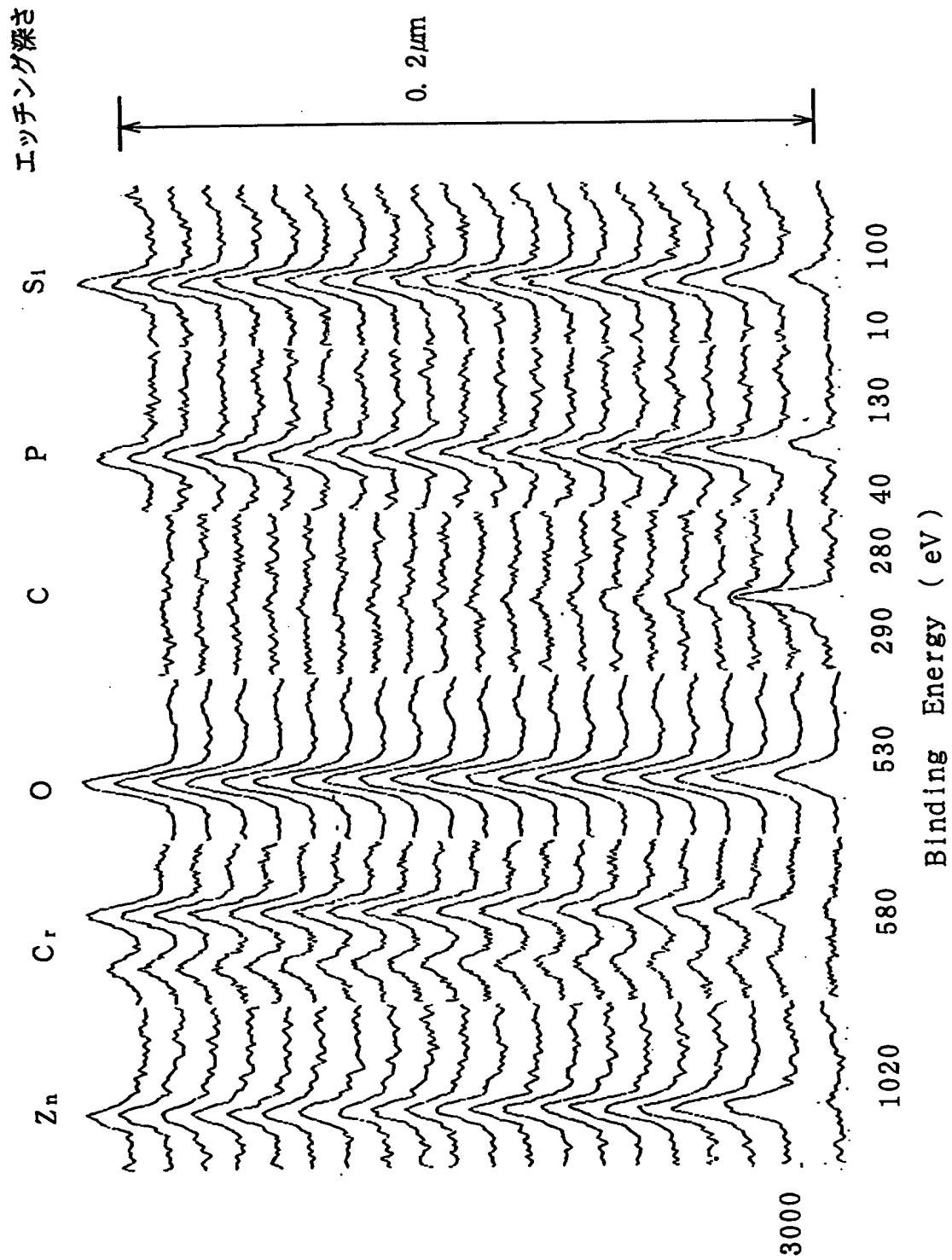
(a)



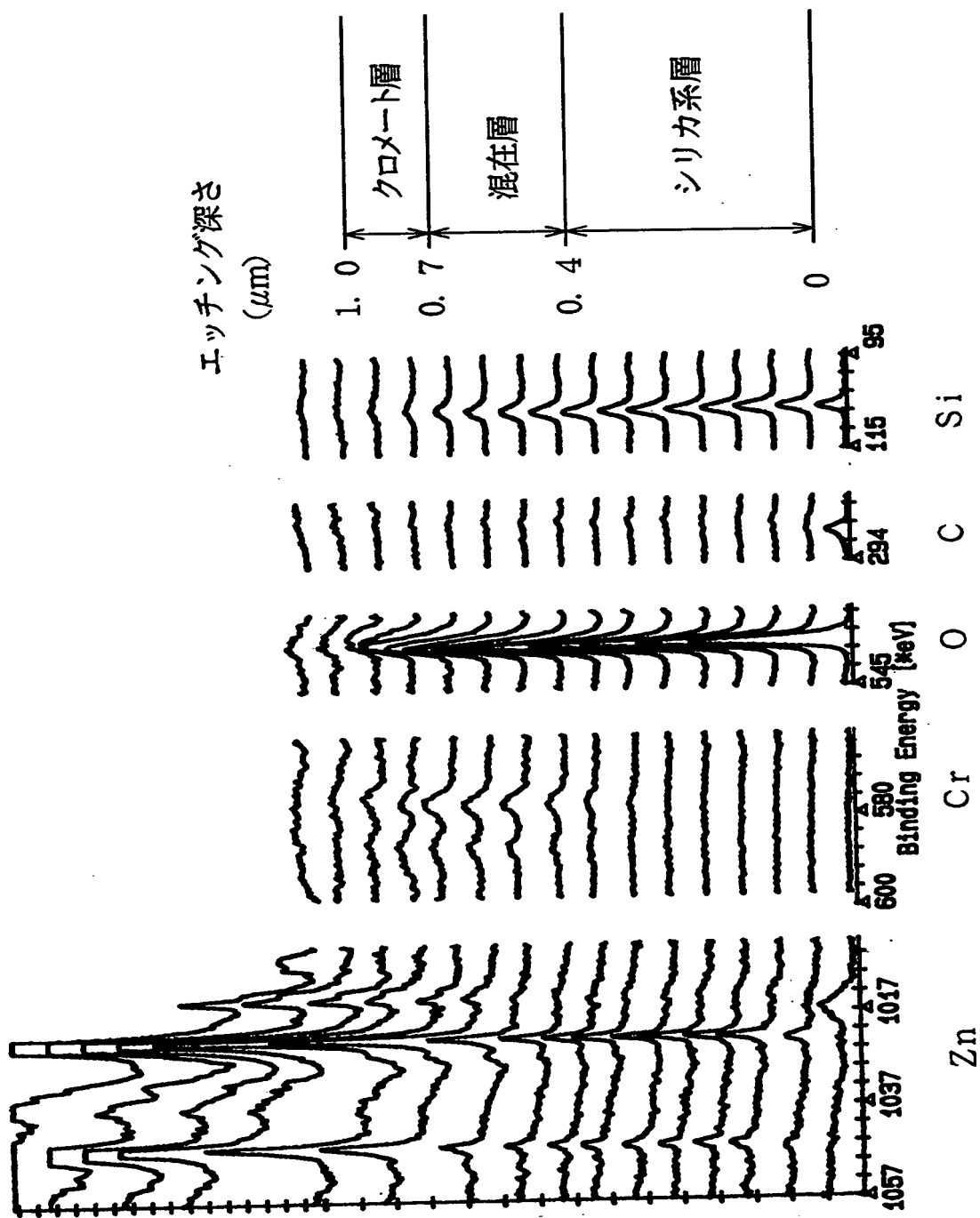
(b)



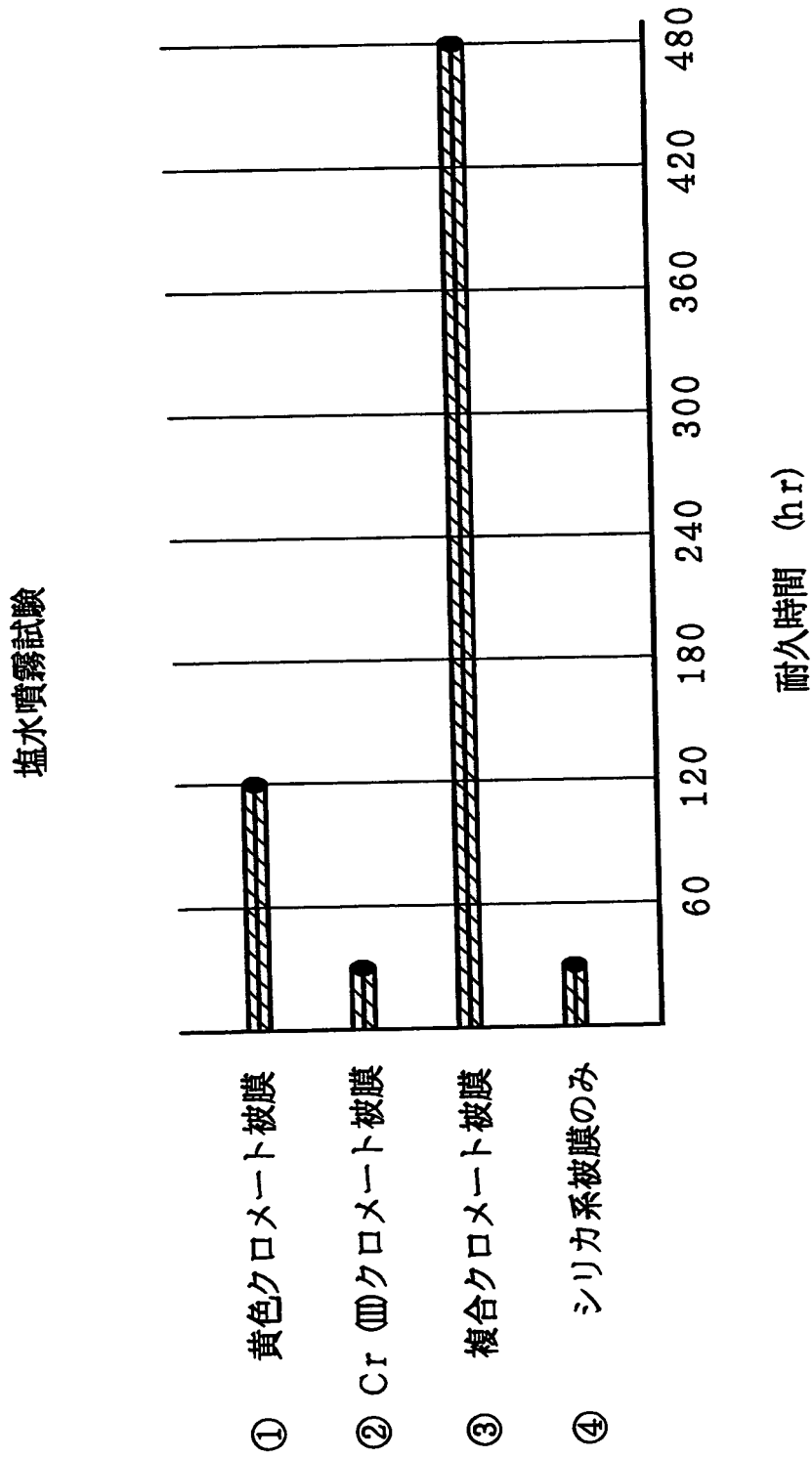
【図 7】



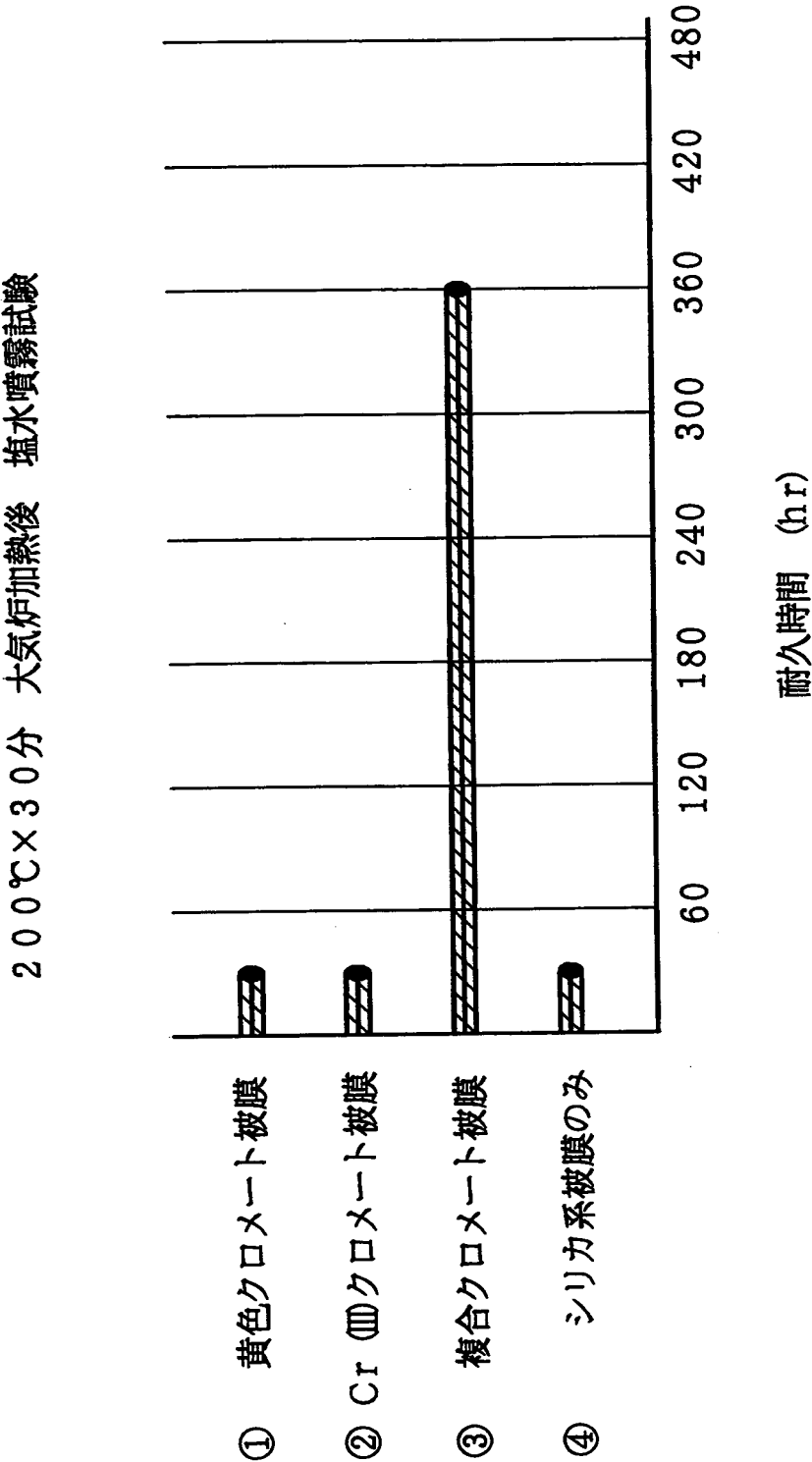
【図 8】



【図 9】



【図 1 0】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 主体金具表面を覆うクロメート被膜の六価クロム含有量が少なく、かつ従来のクロメート被膜と比較して防食性能及び耐熱性に優れたスパークプラグを提供する。

【解決手段】 亜鉛メッキ層を形成した主体金具 1 の表面に、カチオン成分としてクロム成分と燐成分とを含有し、かつクロム成分の 9 0 重量%以上が三価クロムであり、燐成分が PO_3 換算にて 1 ~ 1 5 重量%、又は珪素成分が 5 ~ 7 5 重量%含有される複合クロメート被膜 4 2 を形成する。これら三価クロム系クロメート層とシリカ系層とを複合させた珪素複合クロメート被膜は、従来のクロメート被膜と比較して防食性能あるいは耐熱性が大幅に向上する。その結果、主体金具 1 のクロメート層 4 2 中の六価クロム含有率が低く、かつ耐食性も十分に確保されたスパークプラグが実現される。

【選択図】 図 1

特平 1 1 - 2 3 8 1 2 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 5 4 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号

氏 名 日本特殊陶業株式会社